

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258334

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl.

C08F 8/00

C08K 5/14

C08L 23/14

(21)Application number : 06-078167

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 23.03.1994

(72)Inventor : SAITO JUN
KAWAZOE SHUNJI
KIKUKAWA SHINGO

(54) MANUFACTURE OF MODIFIED PROPYLENE RANDOM COPOLYMER AND MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a modified propylene random copolymer high in melt strength and excellent in moldability by addn. of a specific amt. of an org. peroxide to a propylene random copolymer having a specific compsn. and subsequent heat treatment thereof.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. propylene random copolymer having a propylene unit content of 99.0 to 70mol%, a polyene unit content of 0.1 to 10mol%, and a 2-12C olefin (other than propylene) unit content of 0 to 20mol% is mixed with 0.001-1 pt.wt. org. peroxide (e.g. benzoyl peroxide) and the resultant mixture is heat-treated at 80 to 350° C. According to the foregoing procedure, a modified propylene random copolymer is obtd., which has the relationship of the formula between the melt strength(MS) thereof at 230° C and the intrinsic viscosity $[\eta]$ thereof as measured in (MS) $> 4.24 \times 10^5 [\eta] - 0.915$ tetralin at 135° C, and a boiling xylene extraction residue of at most 1wt.%. A molded product of this copolymer can be recycled for reuse by melting the molded product again after use thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2909871

[Date of registration] 09.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258334

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/00	M J A			
C 0 8 K 5/14	K E S			
C 0 8 L 23/14	L D D			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-78167	(71) 出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月23日	(72) 発明者	齋藤 純 千葉県君津市空師2丁目20番3号
		(72) 発明者	川添 俊次 千葉市原市能満1031-8
		(72) 発明者	菊川 伸午 千葉市原市辰巳台東2丁目17番地
		(74) 代理人	弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 改質プロピレン系ランダム共重合体の製造方法および成形品

(57) 【要約】

【目的】 溶融張力が極めて高く、成形性に優れた改質プロピレン系ランダム共重合体の製造方法、更に該改質プロピレン系ランダム共重合体を用いてなる成形品を提供すること。

【構成】 プロピレン-ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、有機過酸化物0.001から1重量部を添加混合し、得られた混合物を80から350℃において熱処理することを特徴とする、(A) 230℃における溶融張力(MS)とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.915$ で示される関係、かつ

(B) 沸騰キシレン抽出残率が1重量%以下である、プロピレン系ランダム共重合体の製造方法、および該プロピレン系ランダム共重合体を用いてなる成形品。

【効果】 上記目的を達成できたこと。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロピレン含有量が 99.9 から 70 モル%、ポリエチレン含有量が 0.1 から 10 モル%、およびプロピレン以外の炭素数 2 から 12 のオレフィン含有量が 0 から 20 モル%であるプロピレン系ランダム共重合体 100 重量部に対して、有機過酸化化物 0.001 から 1 重量部を添加混合し、得られた混合物を 80 から 350℃において熱処理することを特徴とする、

(A) 230℃における溶融張力 (MS) とテトラリン中で 135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log (MS) > 4.24 \times \log [\eta] - 0.915$ で示される関係にあって、かつ (B) 沸騰キシレン抽出残率が 1 重量%以下である、改質プロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

【請求項 2】 プロピレン含有量が 99.9 から 70 モル%、ポリエチレン含有量が 0.1 から 10 モル%、およびプロピレン以外の炭素数 2 から 12 のオレフィン含有量が 0 から 20 モル%であるプロピレン系ランダム共重合体 100 重量部に対して、有機過酸化化物 0.001 から 1 重量部を添加混合し、得られた混合物を 80 から 350℃において熱処理する方法によって得られた、

(A) 230℃における溶融張力 (MS) とテトラリン中で 135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log (MS) > 4.24 \times \log [\eta] - 0.915$ で示される関係にあって、かつ (B) 沸騰キシレン抽出残率が 1 重量%以下である、改質プロピレン系ランダム共重合体を用いてなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、改質プロピレン系ランダム共重合体の製造方法と成形品に関する。さらに詳しくは、高溶融張力を有し成形性に優れ、しかも成形品として使用した後、再溶融してリサイクル使用することも可能である改質プロピレン系ランダム共重合体の製造方法と該方法によって得られた改質ポリプロピレン系ランダム共重合体を用いてなる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンは、機械的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有用なため各成形分野に広く用いられている。しかしながら、溶融張力が小さいため、中空成形、発泡成形、押し出し成形等の成形性に劣っている。

【0003】 ポリプロピレンの溶融張力や結晶化温度を高くする方法として、溶融状態において、ポリプロピレンに有機過酸化化物と架橋助剤を反応させる方法 (特開昭 59-93711 号公報、特開昭 61-152754 号公報) があるが、架橋助剤を使用するため得られる改質ポリプロピレンに臭気が残留する問題があった。また溶融張力の向上も不十分であり、溶融張力を上げるため有機過酸化化物と架橋助剤の添加量を増やすとゲルが発生

してしまうので成形性が悪化するほか、再溶融してリサイクル使用することも不可能であった。

【0004】 特開平 5-194659 号公報には、プロピレンと 1,9-デカジエンのランダム共重合体が高い溶融張力を示すことが開示され、更に特開平 5-222121 号公報、特開平 5-222122 号公報には、プロピレンまたはエチレンと 1,9-デカジエンとのランダム共重合による予備重合処理を行った触媒を用いてプロピレンを重合して高い溶融張力を有するポリプロピレンを得る技術が開示されている。しかしながら、本発明者等が 1,9-デカジエンを用いたこれらの開示技術に基づき追試したところでは、得られるポリプロピレンがパウダーの段階では一定程度の溶融張力の向上はあるものの、造粒したペレットの状態では溶融張力の向上が不十分なものであった。

【0005】 また、特公昭 44-29742 号公報には溶融張力についての言及はないが、プロピレンとエチレンおよび 1,7-オクタジエン 3 元ランダム共重合体あるいは該 3 元ランダム共重合体をブロックセグメントの一つとするブロック共重合体と有機過酸化化物とを溶融混練し、低温下での耐衝撃性の向上を目的としたプロピレン共重合体の改質方法が開示されている。本発明者等の検討結果では、該公報の実施例中に示された共重合体中のジエン含有量と有機過酸化化物の量では溶融張力の向上は極めて不十分なものであった。

【0006】 一方、特開昭 57-98534 号公報および特開昭 57-98534 号公報には、1,4-ジエン類や 7-メチル-1,6-オクタジエンとプロピレンのランダム共重合体を有機過酸化化物や電子線を用いてゲル分率の高い架橋物を得る技術が開示されているが、該開示技術によって得られたポリプロピレンは、溶融張力の向上は見られるもののゲル分率が高いために成形品として使用した後、再溶融してリサイクル使用することが不可能であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記したように、従来技術の方法で得られたポリプロピレンは溶融張力との向上において不十分である外、臭気を有していたり、ゲルを含んでいるため成形品として使用した後、再溶融してリサイクル使用することが不可能であるとの課題を有していた。

【0008】 本発明者等は、上記従来技術の有する課題を解決し、中空成形、発泡成形、押し出し成形等に適したポリプロピレンの製造方法について発明すべく鋭意研究した。その結果、プロピレンとポリエチレン、必要に応じてプロピレン以外のオレフィンとのランダム共重合体と有機過酸化化物とを特定条件下において熱処理することによって、改質プロピレン系ランダム共重合体を得、該改質プロピレン系ランダム共重合体を成形品として使用すれば上記従来技術の有する課題を解決することを見い出

し、本発明に至った。

【0009】上記の説明から明らかなように本発明の目的は、熔融張力が極めて高く、成形性に優れ、しかも成形品として使用した後、再熔融してリサイクル使用することも可能である改質プロピレン系ランダム共重合体の製造方法、更に該改質プロピレン系ランダム共重合体を用いてなる成形品を提供するにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は以下の(1)ないし(2)の各構成を有する。

(1) プロピレン含有量が99.9から70モル%、ポリエン含有量が0.1から10モル%、およびプロピレン以外の炭素数2から12のオレフィン含有量が0から20モル%であるプロピレン系ランダム共重合体100重量部に対して、有機過酸化物0.001から1重量部を添加混合し、得られた混合物を80から350℃において熱処理することを特徴とする、(A) 230℃における熔融張力(MS)とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.915$ で示される関係にあって、かつ(B) 沸騰キシレン抽出残率が1重量%以下である、改質プロピレン系ランダム共重合体の製造方法。

【0011】(2) プロピレン含有量が99.9から70モル%、ポリエン含有量が0.1から10モル%、およびプロピレン以外の炭素数2から12のオレフィン含有量が0から20モル%であるプロピレン系ランダム共重合体100重量部に対して、有機過酸化物0.001から1重量部を添加混合し、得られた混合物を80から350℃において熱処理する方法によって得られた、

(A) 230℃における熔融張力(MS)とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.915$ で示される関係にあって、かつ(B) 沸騰キシレン抽出残率が1重量%以下である、改質プロピレン系ランダム共重合体を用いてなる成形品。

【0012】本発明の構成と効果について以下に詳述する。本発明の方法で得られる改質プロピレン系ランダム共重合体は、以下に示す2項目の必須要件がある。即ち、(A) 230℃における熔融張力(MS)とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.915$ で示される関係にあって、更に(B) 沸騰キシレン抽出残率が1重量%以下、を満たしていることである。

【0013】本発明の目的を達成するために必要な改質プロピレン系ランダム共重合体の熔融張力は、上記したように、230℃における熔融張力(MS)とテトラリン中で135℃で測定した固有粘度 $[\eta]$ とが、 $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.915$ で示される関係、より好ましくは $\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.740$ で示される関係、最も好ましくは

$\log(MS) > 4.24 \times \log[\eta] - 0.615$ で示される関係にあることが必要である。

【0014】ここで、230℃における熔融張力(MS)は、(株)東洋精機製作所製メルトテンションテスター2型を用いて、装置内にて重合体を230℃に加熱し、熔融した重合体を直径2.095mmのノズルから20mm/分の速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、このストランドを3.14m/分の速度で引き取る際の糸状重合体の張力を測定し、熔融張力(MS)とした。

【0015】本発明の方法で得られる改質プロピレン系ランダム共重合体はまた上記したようにゲル含有量の尺度としての沸騰キシレン抽出残率が1重量%以下、より好ましくは0.7重量%以下、最も好ましくは0.5重量%以下であることが必要である。該抽出残率が多いと得られる改質プロピレン系ランダム共重合体を用いて成形品を成形する際の成形性が悪化する他、該改質プロピレン系ランダム共重合体を成形品として使用した後、再熔融してリサイクル使用することが極めて困難となる。

【0016】沸騰キシレン抽出残率は、ソックスレー抽出器を用いて重合体1gを200メッシュの金網に入れ、p-キシレン200mlを用い沸騰キシレンで6時間抽出し、ついで抽出残分を乾燥秤量して、(抽出残分重量/抽出前重量)×100%として算出した。

【0017】次に、上述した特性要件を有する本発明の改質プロピレン系ランダム共重合体を製造する方法について説明する。本発明の改質プロピレン系ランダム共重合体の製造方法に用いるプロピレン系ランダム共重合体は、プロピレンとポリエンとのランダム共重合体、またはプロピレン、ポリジエン、およびプロピレン以外の炭素数2から12のオレフィンを含むオレフィンとのランダム共重合体であり、テトラリン中で135℃において測定した固有粘度 $[\eta]$ が、0.5から6dl/gのものが好ましく用いられ、特に好ましくは0.7から5dl/gのものが成形性の面から好ましい。

【0018】本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体の製造に使用されるポリエンとしては、分子内に2個以上の炭素-炭素2重結合を有する化合物であり、具体的に以下のようなポリエンが挙げられる。1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,5,9-デカトリエンなどの直鎖脂肪族ポリエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、5,6-ジメチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、7-エチル-

10

20

30

40

50

1, 6-デカジエンなどの分岐脂肪族ポリエン、ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、1, 3-ジビニルシクロペンタン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ジビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1, 5-ジアリルシクロオクタン、1, 3, 4-トリビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサンなどの脂環族ポリエン、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼンなどの芳香族ポリエンなどである。

【0019】これらのポリエンは単独で、若しくは2種以上を組み合わせ使用することが可能である。またこれらのポリエンのうち、炭素数7以上のポリエンがより好ましく用いられる。

【0020】具体的には、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 5, 9-デカトリエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、1, 3-ジビニルシクロペンタン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ジビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1, 3, 4-トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼンである。

【0021】これらのうちで更に好ましいのは炭素数8以上のポリエンであり、特に炭素数9以上のポリエンが好ましく、具体的には1, 9-デカジエンおよび7-メチル-1, 6-オクタジエンが挙げられる。

【0022】本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体の製造に使用されるプロピレン以外の炭素数2から12のオレフィンとしては、以下のオレフィンが挙げられる。エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、スチレンなどである。これらのオレフィンは単独で、若しくは2種以上を組み合わせ使用することが可能である。

【0023】本発明に使用するプロピレン系ランダム共重合体中の各成分の含有量としては、プロピレン含有量は99.9から70モル%、ポリエン含有量が0.1から10モル%、およびプロピレン以外の炭素数2から12のオレフィン含有量が0から20モル%の範囲が適している。好適には、プロピレン含有量が99.5から8

5モル%、ポリエン含有量が0.5から5モル%、およびプロピレン以外の炭素数2から12のオレフィン含有量が0から10モル%である。最も好ましくは、プロピレン含有量が99.5から95モル%、ポリエン含有量が0.5から5モル%の範囲である。

【0024】ポリエン含有量が0.1モル%未満では得られる改質プロピレン系ランダム共重合体の熔融強度の向上が不十分であり、本発明の目的を達しない。また、ポリエン含有量が10モル%を超えると、プロピレン系ランダム共重合体そのものの生産性が悪いほか、プロピレン系ランダム共重合体および改質プロピレン系ランダム共重合体に粘着性が生じたり、耐熱性や剛性が低下すること、更に改質プロピレン系ランダム共重合体中にゲルが発生しやすくなるので好ましくない。

【0025】また、必要に応じて使用されるプロピレン以外の炭素数2から12のオレフィンの含有量は0から10モル%が好ましい。好適には0から5モル%が好ましい。更に、得られる改質プロピレン系ランダム共重合体の剛性や耐熱性の観点からはプロピレン以外の該オレフィンは含まないことが好ましい。プロピレン以外の該オレフィンの含有量が10モル%を超えると、プロピレン系ランダム共重合体および改質プロピレン系ランダム共重合体の耐熱性や剛性が低下し、ポリプロピレン本来の特性を失うので好ましくない。

【0026】上記した本発明に用いるプロピレン系ランダム共重合体は、①遷移金属化合物触媒成分と②周期律表第1族～第3族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分、および必要に応じて③電子供与体を組み合わせる触媒を用いてプロピレンとポリエン、また必要に応じて更にプロピレン以外のオレフィンを共重合して得られるプロピレン系ランダム共重合体である。

【0027】上記の①遷移金属化合物触媒成分としては、周期律表第3族～第8族から選択される遷移金属を含む化合物を挙げることができ、具体的にはTi、Zr、Hf、Nb、Ta、CrおよびVから選択される1種以上の遷移金属を含む化合物が挙げられる。

【0028】このような①遷移金属化合物触媒成分としては、公知のオレフィン重合用触媒成分を挙げることができるが、具体的にはチタン化合物、マグネシウム化合物、および必要に応じて、分子内に酸素、窒素、磷、硫黄のいずれか1種以上を含む電子供与体を接触して得られる、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび必要に応じて電子供与体からなる担持型触媒成分や、四塩化チタンを還元して得られた三塩化チタン組成物と四価のチタン化合物および/または電子供与体を接触して得られる三塩化チタン系触媒成分が挙げられる。また、シクロペンタジエニル化合物と遷移金属化合物を接触して得られるメタロセン化合物も使用可能である。該メタロセン化合物は更にSiO₂、Al₂O₃等の無機化合物あるいはポリエチレン、ポリプロピレン等の高分子化合物に担

持したのも使用可能である。

【0029】上記の②周期律表第1族～第3族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分としては、具体的にはトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルミノキサン等の有機アルミニウム化合物が好ましく用いられる。

【0030】更に必要に応じて用いられる③電子供与体としては、分子内に酸素、窒素、燐、硫黄のいずれか1種以上を含む化合物が挙げられ、具体的にはSi-O結合を有する有機ケイ素化合物、エステル、エーテル等が好ましく用いられる。

【0031】以上の①遷移金属化合物触媒成分と②周期律表第1族～第3族から選択される金属を含む有機金属化合物触媒成分、および必要に応じて③電子供与体を組み合わせる触媒を用いて、重合を不活性溶媒中で実施するスラリー重合、単量体自身を溶媒とするバルク重合、単量体ガスを主体とする気相重合やこれらを組み合わせた公知の重合方法によってプロピレンとポリエン、また必要に応じて更にプロピレン以外のオレフィンを重合して得られるプロピレン系ランダム共重合体が本発明に使用される。

【0032】また、該プロピレン系ランダム共重合体の形態としては、有機過酸化物と混合する必要があるもので、前述した各種の方法によって得られた重合工程終了直後でベレット化される前の状態のパウダーが好ましい形態である。

【0033】本発明において使用する有機過酸化物は、通常公知の有機過酸化物を使用することが可能である。具体的には半減期が1分間の時での分解温度が80～270℃程度を示す有機過酸化物であり、i-ブチルパーオキサイド(1分間半減期温度:89℃、以下同じ)、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド(111℃)、o-クロロベンゾイルパーオキサイド(111℃)、o-メチルベンゾイルパーオキサイド(113℃)、ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド(114℃)、ラウロイルパーオキサイド(116℃)、ベンゾイルパーオキサイド(130℃)、p-クロロベンゾイルパーオキサイド(132℃)等のジアシルパーオキサイド、2,4,4-トリメチルペンチル-2-ハイドロパーオキサイド(190℃)、ジ-i-プロピルベンゼンハオドロパーオキサイド(252℃)、t-ブチルハイドロパーオキサイド(255℃)、クメンハイドロパーオキサイド(264℃)等のハイドロパーオキサイド、トリス-(t-ブチルパーオキシ)トリアジン(174℃)、ジクミルパーオキサイド(179℃)、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)-ヘキサノ(181℃)、1,3-ビス-(t-ブチルパーオキシ-i-プロピル)-ベンゼン(183℃)、t-ブチルクミルパ

ーオキサイド(183℃)、ジ-t-ブチルパーオキサイド(192℃)、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシノ-3(193℃)等のジアルキルパーオキサイド、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ(152℃)、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサノ(156℃)、2,2-ジ-(t-ブチルパーオキシ)-ブタン(161℃)、2,2-ビス-(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)-プロパン(181℃)等のパーオキシケタール、α-クミルパーオキシネオデカノエート(86℃)、2,4,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカノエート(91℃)、2,4,4-トリメチルペンチルパーオキシフェノキシアセテート(96℃)、t-ブチルパーオキシネオデカノエート(99℃)、t-ブチルパーオキシネオヘキシルバレート(112℃)、2,4,4-トリメチルペンチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(124℃)、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(127℃)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(133℃)、t-ブチルパーオキシ-i-ブチレート(133℃)、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート(142℃)、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレート(157℃)、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキソエート(159℃)、t-ブチルパーオキシアセテート(163℃)、t-ブチルパーオキシトリメチルアジエート(169℃)等のアルキルパーエステル、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート(85℃)、ビス(4-ジ-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(92℃)、ジ-i-プロピルパーオキシジカーボネート(93℃)、t-ブチルパーオキシ-i-プロピルカーボネート(156℃)等のパーカーボネートが挙げられる。

【0034】これらの有機過酸化物のうちで、後述する熱処理がプロピレン系ランダム共重合体が粒子形状を維持している温度、即ち該共重合体の融点より低い温度で実施される場合は、1分間の半減期温度が80～150℃の有機過酸化物が好ましく、特に80～120℃の有機過酸化物が好ましい。また、同様な熱処理が該共重合体が溶融状態にある温度下で実施されることも本発明の態様の一つであるが、この場合には1分間の半減期温度が150～270℃の有機過酸化物が好ましく、特に150～250℃の有機過酸化物が好ましい。

【0035】本発明の方法においては、まず既述したプロピレン系ランダム共重合体に有機過酸化物を添加混合する。添加混合割合はプロピレン系ランダム共重合体100重量部に対し有機過酸化物0.001～1重量部であり、より好ましくはプロピレン系ランダム共重合体100重量部に対し有機過酸化物0.005～0.5重量部、最も好ましくはプロピレン系ランダム共重合体10

0重量部に対し有機過酸化物0.005~0.25重量部である。また、プロピレン系ランダム共重合体が、ポリエチンとして直鎖脂肪族ポリエチンを使用した場合は得られる改質プロピレン系ランダム共重合体にゲルが発生しやすいので、有機過酸化物のより好ましい添加混合割合はプロピレン系ランダム共重合体100重量部に対し有機過酸化物0.003~0.2重量部、最も好ましくはプロピレン系ランダム共重合体100重量部に対し有機過酸化物0.003~0.08重量部である。有機過酸化物の添加割合が少なくいと得られる改質プロピレン系ランダム共重合体の熔融張力の向上が不十分であり、有機過酸化物の添加割合が多すぎると得られる改質プロピレン系ランダム共重合体はゲルを含むようになり、いずれも本発明の範囲外となる。

【0036】改質プロピレン系ランダム共重合体に有機過酸化物を添加混合する際には、取扱上、また混合を均一に行う為に、トルエン、キシレン、イソパラフィン、オクタン、デカン等の炭化水素溶媒や炭酸カルシウム等の無機物質に代表される不活性媒体に希釈したものを用いることも可能である。媒体中の有機過酸化物濃度は10重量%程度以上のものが用いられる。

【0037】プロピレン系ランダム共重合体への有機過酸化物の添加混合は、通常公知の方法により実施される。例えばヘンセルミキサー（商品名）、スーパーミキサーなどの攪拌混合装置を用いて実施することができる。該添加混合時の温度は40℃以下0℃以上が望ましい。

【0038】本発明においては、引き続いてプロピレン系ランダム共重合体と有機過酸化物の混合物を80~350℃にて熱処理する。本発明における熱処理としては種々の態様が可能であり、特に限定されないが、下記の態様がより好ましい。第1は、プロピレン系ランダム共重合体が粒子形状を保つ温度条件下での熱処理であり、第2はプロピレン系ランダム共重合体が熔融状態となる温度条件下での熱処理である。また第1の態様後に引き続いて第2の態様を組み合わせることも本発明の好ましい態様の一つである。特に好ましいのは第2の態様である。

【0039】上記の第1の態様である、プロピレン系ランダム共重合体が粒子形状を保つ温度条件下で行われる熱処理は、80℃以上であって、かつプロピレン系ランダム共重合体の融点以下、より好ましくは80から150℃、特に好ましくは80から140℃にて実施する。熱処理時間は5分間から5時間、好ましくは10分間から3時間反応させる。また、該熱処理は不活性ガス雰囲気下で実施するのが好ましい。

【0040】上記の第2の態様である、本発明に係るプロピレン系ランダム共重合体が熔融状態となる温度条件下で行われる熱処理は、プロピレン系ランダム共重合体の融点以上、かつ350℃以下の温度、より好ましくは

190から300℃、特に好ましくは200から280℃にて実施する。該熱処理は熔融混練機を用いる方法が簡便であり、熔融混練機としては公知の通常の熔融混練機が用いられる。たとえば、一軸押出機、二軸押出機、これらとギヤポンプを組み合わせた押出機、ブラベンダー、パンバリーミキサー等である。該熔融混練時間は熔融混練機により異なり、特定されないが通常20秒から30分間程度で充分である。通常、熔融混練後は引き続いて粒状に切断し、ペレット化される。

【0041】また熔融混練の際には、必要に応じて加熱熔融前に酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤を配合することができる。

【0042】以上の方法により本発明の製造方法による改質プロピレン系ランダム共重合体得られるが、本発明の目的を達成するには、該改質プロピレン系ランダム共重合体は前述した2つの特性要件を有していなければならない。つまり、上記の製造方法の範囲内であっても、得られた改質プロピレン系ランダム共重合体は必ず2つの特性要件を備えている、とは言えないので、使用するプロピレン系ランダム共重合体と有機過酸化物の種類の組合せに応じた有機過酸化物の量と熱処理条件の適正な組合せを既述の本発明の製造条件の中から選択する必要がある。

【0043】かくして本発明の方法で得られた改質プロピレン系ランダム共重合体は、熔融張力が極めて高く成形性に優れ、しかも成形品として使用した後、再熔融してリサイクル使用することも可能であるため、特に中空成形、発泡成形、押し出し成形に好適であるが、該成形分野に限らず、射出成形、T-ダイ成形、熱成形等により、中空容器等の各種容器、フィルム、シート、パイプ、繊維等の各種成形品の用に供することができる。

【0044】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。実施例、比較例において用いられている用語の定義および測定方法は以下の通りである。

(1) ポリエチン含有量：¹³C-NMRを用いて測定した。（単位：モル%）

(2) 固有粘度： $[\eta]$ 、既述の方法により測定した。（単位：dl/g）

(3) 熔融張力：(MS)、既述の方法により測定した。（単位：gf）

【0045】実施例1

特開昭62-104812号公報における実施例1記載の方法で得られた塩化マグネシウム担持型チタン触媒成分とトリエチルアルミニウムを該チタン触媒成分中のチタン1モルに対し200モル、および第三成分としてジイソプロピルジメチルキシランを該チタン触媒成分中のチタン1モルに対し20モルを組み合わせた触媒を用い

て、*n*-ヘキサン中で分子量制御剤である水素の存在下、プロピレンおよび7-メチル-1, 6-オクタジエンをスラリー重合して得られた、固有粘度 $[\eta]$ が2.94 dl/g、7-メチル-1, 6-オクタジエン含有量が3.1モル%、平均粒径が450 μ mのプロピレン-7-メチル-1, 6-オクタジエンランダム共重合体パウダーを本発明に用いるプロピレン系ランダム共重合体として10kg、また有機過酸化物として2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ)-ヘキサン12g、更に添加剤としてテトラキス[メチレン-3-(3'-5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン10g、およびステアリン酸カルシウム10gを内容積80lのヘンセルミキサー(商品名)中に投入した。続いて25℃にて2分間攪拌混合した。更に該混合物をスクリー径40mm*

*の押出造粒機を用いて230℃にて溶融混練後、本発明の改質プロピレン系ランダム共重合体をペレットとして得た。

【0046】実施例2、3および比較例1~4

実施例1において、原料として用いたプロピレン系ランダム共重合体の7-メチル-1, 6-オクタジエン含有量と固有粘度、更に有機過酸化物である2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ)-ヘキサンの添加量を表1に示したように変化させたこと以外は実施例1と同様にしてペレットを得た。

【0047】以上の実施例1~3、および比較例1~4の条件および結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

実施例および比較例NO.		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
原料共重合体	ポリエン種	注1 MODE	MODE	MODE	MODE	MODE	MODE	MODE
	ポリエン含有量(%)	1.35	1.05	0.60	1.35	1.30	1.05	1.05
	オレフィン種	-	-	-	-	-	-	-
	オレフィン含有量(%)	0	0	0	0	0	0	0
反応条件	固有粘度 $[\eta]$ (dl/g)	2.73	2.94	3.27	2.73	1.85	2.94	2.94
	有機過酸化物種	注2 DMPH	DMPH	DMPH	-	-	DMPH	DMPH
	有機過酸化物量(3wt%/100g重合体)	0.10	0.15	0.12	0	0	0.001	0.30
	熱処理温度(℃)	230	230	230	230	230	230	
改質共重合体	熱処理時間(分)	2	2	2	2	2	2	
	固有粘度 $[\eta]$ (dl/g)	1.85	1.70	1.52	2.74	1.85	2.90	注3 -
	熔融粘度(MS)(gf)	8.2	5.7	2.5	4.3	0.8	5.5	6.5
	キシレン抽出残率(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.3

注1 MODE: 7-メチル-1, 6-オクタジエン

注2 DMPH: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ)-ヘキサン

注3 テトラリンに不溶なため測定不可能

【0049】実施例4

実施例1において、7-メチル-1, 6-オクタジエンに代えて1, 9-デカジエンを0.84モル%含有する固有粘度 $[\eta]$ が1.77 dl/gのプロピレン系ランダム共重合体を使用すること、有機過酸化物として2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (t-ブチルパーオキシ)-ヘキサンに代えてジクミルパーオキサイドを1g使用すること、また溶融混練温度を220℃とすること以外は実施例1と同様にしてペレットを得た。

【0050】比較例5、6

実施例4において、ジクミルパーオキサイドの添加量を表2に示した量とすること以外は実施例4と同様にしてペレットを得た。

【0051】比較例7

実施例4において、原料として用いたプロピレン系ランダム共重合体に代えてプロピレン単独重合体を使用し、他の条件を表2に示したように変化させたこと以外は実施例4と同様にしてペレットを得た。

【0052】実施例5

50 実施例1において、原料として用いるプロピレン系ラン

ダム共重合体として、固有粘度 $[\eta]$ が2.73dl/g、7-メチル-1,6-オクタジエン含有量が1.35モル%、1-ブテン含有量が0.5モル%のプロピレン-7-メチル-1,6-オクタジエン-1-ブテンランダム共重合体パウダーを使用すること以外は実施例1*

*と同様にしてベレットを得た。
【0053】以上の実施例4、5および比較例5~7の条件および結果を表2に示す。
【0054】
【表2】

実施例および比較例NO.		実施例4	比較例5	比較例6	比較例7	実施例5
原料共重合体	ポリエチン種	注4 DDE	DDE	DDE	—	注1 MODE
	ポリエチン含有量 (wt%)	0.84	0.84	0.84	0	1.35
	オレフィン種	—	—	—	—	1-ブテン
	オレフィン含有量 (wt%)	0	0	0	0	0.5
固有粘度 $[\eta]$ (dl/g)		1.77	1.77	1.77	2.02	2.73
反応条件	有機過酸化物种	注5 DCP	—	DCP	DCP	注2 DMPH
	有機過酸化物种量 (ミリモル/100g重合体)	0.01	0	0.10	0.01	0.10
	熱処理温度 (°C)	220	220	220	220	220
	熱処理時間 (分)	2	2	2	2	2
改質共重合体	固有粘度 $[\eta]$ (dl/g)	1.66	1.79	注3 —	1.66	1.86
	溶融張力 (MS) (gf)	4.8	1.1	注6 —	0.5	8.0
	キシレン抽出残率 (%)	0.0	0.0	7.8	0.0	0.0

注1 MODE : 7-メチル-1,6-オクタジエン

注2 DMPH : 2,5-ジメチル-2,5-ジ- (1-ブチルパーオキシ) -ヘキサン

注3 テトラリンに不溶なため測定不可能

注4 DDE : 1,9-デカジエン

注5 DCP : ジクミルパーオキサイド

注6 ストランド切れのため測定不可能

【0055】実施例6

実施例1と同様な方法で得たプロピレン系ランダム共重合体と有機過酸化物种および添加剤との混合物100重量部に対し、更に発泡核剤としてタルク0.1重量部を混合し、該混合物をスクリュウ径65mmおよび押出機温度230°Cに設定された単軸押出機に供給した。そして押出機の途中から発泡剤として1,1,2,2-テトラフルオロジクロロエタンを22重量部圧入した。押出機に装着された、径が5mmのノズル状の金型を用い、金型温度155°Cにて押出発泡成形を行った。得られた発泡体の表面は平滑で、しかも異常気泡は認められず均一な気泡を有していた。

【0056】比較例8

実施例6において、有機過酸化物种を添加しないこと以外は同様にして押出発泡成形を行ったところ、得られた発泡体はガス抜けが発生して外観不良であり、しかも大き

な果があり、使用に供することのできない不満足なものであった。

【0057】実施例7

実施例1と同様にして得た改質プロピレン系ランダム共重合体ベレットについて、260°CにてT-ダイ付きのスクリュウ径が65mmである押出機を用いて、押出シーティングを行い、厚さ0.5mmのシートを得た。次にシートの加熱真空成形性をモデル的に評価するため、該シートを40cm四方の枠に固定し、210°Cの恒温室に入れて、挙動を観察した。シートは加熱により、中央部が垂下し始め、35mm垂下したところで、垂下が停止し、逆に垂下部が上昇した。垂下停止後12秒間を経過すると再びシートは垂下し始め、以後は垂下するのみであった。垂下量が少なくまた再垂下開始までの時間が12秒間と長く、該シートは加熱真空成形性に極めて優れていることが判明した。

【0058】比較例9

実施例7において、本発明の方法で得られた改質プロピレン系ランダム共重合体ベレットに代えて、比較例1と同様にして得られたベレットを用いること以外は同様にしてシートを得た。該シートについて実施例9と同様に加熱挙動を観察したところ、シートが垂下が停止したのは40mmのところであり、また再垂下開始までの時間は5秒間と短く、上記実施例7に比較して加熱真空成形性に劣っていた。

【0059】実施例8

実施例1と同様にして得た改質プロピレン系ランダム共重合体ベレットを、スクリュウ径が65mmのダイレクトブロー成形機を使用し、成形温度230℃、金型温度20℃にて内容積100lの灯油タンクを中空成形したところ、バリソンはドローダウンすることなく厚さのム

ラがない均質な中空成形品が得られた。引き続いて該中空成形品を粉碎機にかけて粉碎物とした。このようにして得られた成形品の粉碎物が10重量%、および実施例1と同様にして得た改質プロピレン系ランダム共重合体ベレット90重量%からなるプロピレン系ランダム共重合体組成物を、上記と同様な方法で内容積100lの灯油タンクを中空成形したところ、バリソンはドローダウンすることなく厚さのムラがない均質な中空成形品が得られた。

10 【0060】

【発明の効果】前述した実施例からも明らかなように、本発明の改質プロピレン系ランダム共重合体は熔融張力が極めて高く、成形性に優れており、従来のポリプロピレンでは限定されていた用途分野を広げることが可能である。